

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
16. Juni 2005 (16.06.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2005/054125 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C01B 3/58,  
3/38, 3/48, B01J 19/24, 12/00

SUED-CHEMIE AG [—/DE]; Lenbachplatz 6, 80333  
Muenchen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE2004/002608

(72) Erfinder; und

(22) Internationales Anmeldedatum:  
25. November 2004 (25.11.2004)

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): ZARTENAR, Nicolas  
[DE/DE]; Rosenheimer Strasse 10, 83607 Holzkirchen  
(DE). BRITZ, Peter [DE/DE]; Keltenring 30, 85657  
Egmating (DE). WANNINGER, Klaus [DE/DE]; Am  
Eglsee 2, 83059 Kolbermoor (DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(74) Anwälte: WOLF, Guenter usw.; An der Mainbruecke 16,  
63456 Hanau (DE).

(30) Angaben zur Priorität:  
103 56 650.3 2. Dezember 2003 (02.12.2003) DE

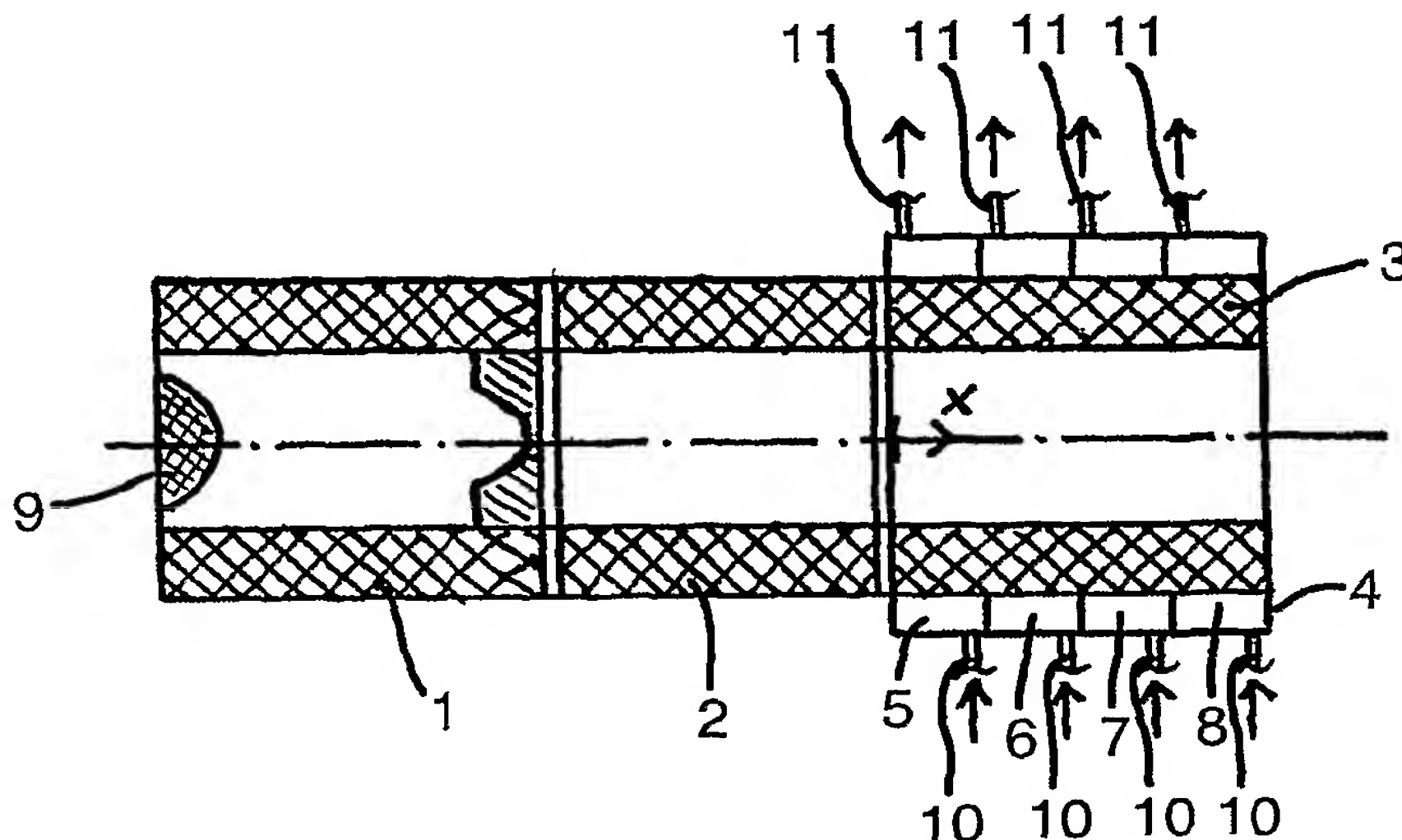
(81) Bestimmungsstaaten (*soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart*): AE, AG, AL,  
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,  
CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,  
GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,  
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US*): VIESSMANN WERKE GMBH & CO. KG  
[—/DE]; Viessmannstrasse 1, 35107 Allendorf (DE).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: APPARATUS FOR PRODUCING HYDROGEN

(54) Bezeichnung: APPARAT ZUR ERZEUGUNG VON WASSERSTOFF



(57) Abstract: The invention relates to an apparatus for producing hydrogen. Said apparatus comprises a reformer stage (1) for converting hydrocarbon gas and water to hydrogen and other reformed products. At least one of the catalyst stages (2) mounted downstream of the reformer stage (1) is provided for the catalytic conversion of the reformed products. The apparatus also comprises a methanation stage (3) which is mounted downstream of the catalyst stage (2) and through which the medium flows in an axial direction. A flow guidance housing (4) for a coolant extends in the axial direction of flow and is associated with said methanation

stage. According to the invention, the flow guidance housing (4) comprises at least two, preferably three or more cooling zones (5, 6, 7, 8) which have different cooling effects and which are disposed one after the other in the axial direction.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft einen Apparat zur Erzeugung von Wasserstoff. Dieser umfasst eine Reformerstufe (1) zur Umwandlung von Kohlenwasserstoffgas und Wasser in Wasserstoff und weitere Reformier-Produkte. Ferner ist mindestens eine der Reformerstufe (1) nachgeschaltete Katalysatorstufe (2) zur katalytischen Konvertierung der Reformier-Produkte vorgesehen. Darüber hinaus ist eine der Katalysatorstufe (2) nachgeschaltete, axial durchströmte Methanisierungsstufe (3) vorgesehen, der ein sich in axialer Durchströmungsrichtung erstreckendes Strömungsführungsgehäuse (4) für ein Kühlmedium zugeordnet ist. Nach der Erfindung ist vorgesehen, dass das Strömungsführungsgehäuse (4) in Axialrichtung hintereinander angeordnet mindestens zwei, vorzugsweise drei und mehr Kühlzonen (5, 6, 7, 8) mit unterschiedlicher Kühlwirkung aufweist.

WO 2005/054125 A1



MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

**(84) Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

### **Apparat zur Erzeugung von Wasserstoff**

Die Erfindung betrifft einen Apparat zur Erzeugung von Wasserstoff gemäß dem Oberbegriff des Patentanspruchs 1.

Ein Apparat der eingangs genannten Art ist in der vorveröffentlichten DE 202 11 546 U1 und der nachveröffentlichten DE 102 40 953 A1 und EP 1 415 705 A1 beschrieben. Dieser Apparat besteht u. a. aus einer vorzugsweise mit einem Brenner beheizbaren Dampfreformierstufe zur Umwandlung von Kohlenwasserstoffgas und Wasser in Wasserstoff und weitere Reformer-Produkte wie Kohlendioxid und Kohlenmonoxid. Mit dem erzeugten Wasserstoff kann beispielsweise eine PEM-Brennstoffzelle betrieben werden. Da das Reformat nach der Reformerstufe noch vergleichsweise viel Kohlenmonoxid enthält (Brennstoffzellen-gift), ist dieser eine Katalysatorstufe nachgeschaltet, um das Kohlenmonoxid katalytisch in Kohlendioxid (unproblematisch für die Brennstoffzelle) umzuwandeln. Zur Feinreinigung, d. h. um den Kohlenmonoxidgehalt im Reformat noch weiter zu senken, ist der Katalysatorstufe schließlich eine sogenannte Methanisierungsstufe nachgeschaltet, die das verbliebene Kohlenmonoxid mittels Wasserstoff in Methangas (zurück-) verwandelt. Die Eintrittstemperatur des Kohlenmonoxid enthaltenden Reformatgases in die Methanisierungsstufe beträgt dabei in der Regel etwa 240°C. Da der Methanisierungsprozess exotherm abläuft, ist eine Kühlung der Methanisierungsstufe erforderlich. Hierzu ist ein Strömungsführungsgehäuse für ein Kühlmedium vorgesehen, dass je nach Ausbildung der Methanisierungsstufe wahlweise aussen oder von innen her (beispielsweise bei hohlzylindrischer Ausbildung) der Stufe zugeordnet ist. Dieses Strömungsführungsgehäuse ist vom Kühlmedium je nach Bedarf im Gleich- oder Gegenstrom zum Reformatstrom durchströmbar.

Experimente haben nun ergeben, dass das Reformatgas am Austritt der Methanisierungsstufe trotz der beschriebenen Kühlung mittels eines durch das Strömungsführungsgehäuse geführten Kühlmediums einen unerwartet hohen Kohlenmonoxid-Gehalt auf-

weist (100 ppm und mehr), der, da das Kohlenmonoxid - wie erwähnt - für die Brennstoffzelle schädlich ist, nicht tolerierbar ist. Ursache für diesen hohen Kohlenmonoxid-Gehalt ist dabei offenbar eine sogenannte Retroshift-Reaktion, bei der der gerade erzeugte Wasserstoff mit dem Reformer-Produkt Kohlendioxid reagiert und dabei Kohlenmonoxid und Wasser bildet. Diese Reaktion ist dabei einerseits aufgrund des Verbrauchs des gerade erzeugten Wasserstoffs, andererseits aber auch wegen der erwähnten schädlichen Wirkung des Kohlenmonoxid auf die Brennstoffzelle unerwünscht.

Der Erfindung liegt demgemäß die Aufgabe zugrunde, bei einem Apparat der eingangs genannten Art auf möglichst einfache Weise dafür zu sorgen, dass diese Retroshift-Reaktion unterbleibt und der Kohlenmonoxid-Anteil im Reformatgas am Austritt der Methanisierungsstufe möglichst gering ist, vorzugsweise deutlich weniger als 100 ppm beträgt.

Diese Aufgabe wird gelöst mit einem Apparat der eingangs genannten Art durch die im Kennzeichen des Patentanspruchs 1 aufgeführten Merkmale.

Nach der Erfindung ist also vorgesehen, dass das Strömungsführungsgehäuse in Axialrichtung hintereinander angeordnet mindestens zwei, vorzugsweise drei oder mehr Kühlzonen mit unterschiedlicher Kühlwirkung aufweist. Der Einsatz von mindestens zwei Kühlzonen führt zu einem - je nach konstruktiver Ausbildung der Kühlzonen - stufenförmigen oder sich kontinuierlich verändernden Temperaturverlauf innerhalb der Methanisierungsstufe, was bei entsprechender Kühlmediumstemperatur wiederum zur Folge hat, dass trotz des exothermen Methanisierungsprozesses die Temperatur zum Ausgang der Methanisierungsstufe hin deutlich abnimmt und dementsprechend die unerwünschte Retroshift-Reaktion unterbleibt. Der besondere Vorteil der Erfindung liegt also darin, dass der Temperaturverlauf innerhalb der Methanisierungsstufe gezielt beeinflussbar ist und sich auf diese Weise ein minimaler Kohlenmonoxid-Gehalt im Reformatgas erreichen läßt.

Dank der erfindungsgemäßen Lösung kann dabei auch auf ein sogenanntes "Air-Bleed" verzichtet werden, dass bisher der Methanisierungsstufe nach- und der Brennstoffzelle vorgeschaltet war und bei dem mittels geringer Mengen Sauerstoff das restliche im Reformat enthaltende Kohlenmonoxid oxidiert wurde.

Der Vollständigkeit halber wird im Übrigen noch auf die US 3,441,393 A verwiesen, aus der ein Verfahren zur Produktion eines wasserstoffreichen Gases bekannt ist. Bei dieser Anlage ist eine "handelsübliche" Methanisierungsstufe vorgesehen, also keine Gasfeinreinigungsstufe mit der erfindungsgemäßen Mehrzonenkühlung. Bei dieser Lösung tritt das Reformatgas mit 316°C in den Methanisierungsreaktor ein und verlässt diesen mit 379°C, d. h. sogar um 63°C erwärmt. Die erfindungsgemäße Erkenntnis, die Methanisierungsstufe mehrstufig zu kühlen, um eine Retroshift-Reaktion zu verhindern, ist dieser Druckschrift nicht zu entnehmen.

Andere vorteilhafte Weiterbildungen der Erfindung ergeben sich aus den abhängigen Ansprüchen.

Der erfindungsgemäße Apparat einschließlich seiner vorteilhaften Weiterbildungen wird nachfolgend anhand der zeichnerischen Darstellung verschiedener Ausführungsbeispiele mit mehreren Diagrammen genauer erläutert.

Es zeigt

- Figur 1        schematisch im Schnitt den erfindungsgemäßen Apparat mit einer Methanisierungsstufe mit vier Kühlzonen;
- Figur 2        als Diagramm den Temperaturverlauf aufgetragen über der Lauflänge  $x$  innerhalb der Methanisierungsstufe bei Verwendung einer Kühlzone (Stand der Technik);
- Figur 3        als Diagramm den Temperaturverlauf aufgetragen über der Lauflänge  $x$  innerhalb der Methanisierungsstufe bei Verwendung von vier Kühlzonen;



- Figur 4 als Diagramm den Temperaturverlauf aufgetragen über der Lauflänge  $x$  innerhalb der vier Kühlzonen;
- Figur 5 schematisch im Schnitt zwei weitere Ausführungsformen des Strömungsführungsgehäuses an der Methanisierungsstufe (der Einfachheit halber in einer Darstellung zusammengefasst); und
- Figur 6 schematisch im Schnitt eine weitere Ausführungsformen des Strömungsführungsgehäuses an der Methanisierungsstufe.

In Figur 1 ist der erfindungsgemäße Apparat zur Erzeugung von Wasserstoff schematisch im Schnitt dargestellt.

Dieser umfasst eine Reformerstufe 1 zur Umwandlung von Kohlenwasserstoffgas und Wasser in Wasserstoff und weitere Reformprodukte. Die einen Reformierkatalysator aufweisende Reformerstufe 1 ist vorzugsweise, wie dargestellt, als mit einem Brenner 9, insbesondere Gasbrenner, beheizte Dampfreformierstufe ausgebildet, d. h. in dieser Stufe wird unter Wärmezufuhr (durch den Brenner 9) beispielsweise  $\text{CH}_4$  und  $\text{H}_2\text{O}$  in  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2$  umgesetzt (endotherme Reaktion). Um einen möglichst gleichmäßigen Temperaturverlauf innerhalb der Reformerstufe 1 und damit eine optimale Wasserstofferzeugung zu gewährleisten, ist die Reformerstufe 1 vorzugsweise, wie dargestellt, hohlzylindrisch ausgebildet.

Der erfindungsgemäße Apparat umfasst ferner mindestens eine der Reformerstufe 1 nachgeschaltete Katalysatorstufe 2 zur katalytischen Konvertierung des Kohlenmonoxids, d. h. dieses wird jedenfalls teilweise in das für die Brennstoffzelle unschädliche Kohlendioxid umgesetzt. Wie bei der Reformerstufe 1 ist auch bei der Katalysatorstufe 2 vorteilhaft vorgesehen, dass diese hohlzylindrisch ausgebildet ist. Diese Maßgabe führt zu einem gleichmäßigeren Temperaturverlauf und damit zu einer besseren Kohlenmonoxidumsetzung innerhalb der Katalysatorstufe 2.

Schließlich umfasst der erfindungsgemäße Apparat eine der Katalysatorstufe 2 nachgeschaltete, axial durchströmte Methani-

sierungsstufe 3, die wie erwähnt dazu dient, möglichst viel des restlichen im Reformatgas enthaltenen Kohlenmonoxids mittels Wasserstoff zu methanisieren. Zur Temperierung der Methanisierungsstufe 3 ist dieser ein sich in axialer Durchströmungsrichtung erstreckendes Strömungsführungsgehäuse 4 für ein Kühlmedium zugeordnet. Bevorzugt ist die Methanisierungsstufe 3, wie dargestellt, ebenfalls hohlzylindrisch ausgebildet.

Um eine möglichst druckverlustfreie Strömung durch die einzelnen Stufen des erfindungsgemäßen Apparates zu gewährleisten, ist ferner vorteilhaft vorgesehen, dass die Reformerstufe 1, die Katalysatorstufe 2 und die Methanisierungsstufe 3 in axialer Durchströmungsrichtung hintereinander angeordnet sind. Bei hohlzylindrischer Ausbildung ist ferner vorteilhaft vorgesehen, dass die Stufen einen durchgehenden Ringraum definierend in axialer Durchströmungsrichtung hintereinander angeordnet sind.

Wesentlich für den erfindungsgemäßen Apparat zur Erzeugung von Wasserstoff ist nun, dass das Strömungsführungsgehäuse 4 in Axialrichtung hintereinander angeordnet mindestens zwei, vorzugsweise drei und mehr Kühlzonen 5, 6, 7, 8 mit unterschiedlicher Kühlwirkung aufweist.

Bei der Ausführungsform gemäß Figur 1 ist das Strömungsführungsgehäuse 4 in vier Kühlzonen 5, 6, 7, 8 aufgeteilt, denen das Kühlmedium jeweils separat zuführbar ist. Prinzipiell eignen sich aber bereits zwei Zonen zur Lösung der eingangs definierten Aufgabe. Je mehr Kühlzonen vorgesehen werden, desto genauer läßt sich zwar der Temperaturverlauf innerhalb der Methanisierungsstufe festlegen, desto größer ist aber auch der apparative Aufwand. Vier Zonen haben sich hier als eine günstige Auswahl erwiesen.

Bei hohlzylindrischer Ausbildung der Methanisierungsstufe 3 hat es sich ferner als vorteilhaft erwiesen, dass die Kühlzonen 5, 6, 7, 8 wahlweise innen und/oder aussen an der Methanisierungsstufe 3 angeordnet sind (siehe Figur 6). Dabei umschliessen die Kühlzonen 5, 6, 7, 8 vorzugsweise wie axial

hintereinander angeordnete Ringräume die Methanisierungsstufe 3 bzw. sind bei hohlzylindrischer Ausbildung von der Methanisierungsstufe 3 von dieser umschlossen (siehe wiederum Figur 6).

Wie in Figur 1 schematisch dargestellt, ist ferner vorteilhaft vorgesehen, dass jede Kühlzone 5, 6, 7, 8 jeweils mindestens einen Kühlmittelzu- 10 und einen Kühlmittelabfuhranschluss 11 aufweist, wobei jede Kühlzone 5, 6, 7, 8 ferner vorteilhaft vom Kühlmedium wahlweise im Gleich- (nicht dargestellt) oder Gegenstrom zur Methanisierungsstufe 3 durchströmbar ist.

Um ferner eine optimale, bedarfsangepasste Kühlung zu realisieren, ist vorteilhaft vorgesehen, dass den Kühlzonen 5, 6, 7, 8 unterschiedliche Kühlmedien zugeführt werden.

Ferner ist vorteilhaft vorgesehen, dass wahlweise das eine verwendete Kühlmedium mit unterschiedlichen Temperaturen den einzelnen Zonen 5, 6, 7, 8 zugeführt wird oder dass bei Verwendung unterschiedlicher Kühlmedien diese selbst unterschiedlich temperiert sind, und zwar beispielsweise durch den Einsatz nicht dargestellter Wärmetauscher.

In Figur 2 ist ein Temperaturverlauf über der Lauflänge  $x$  (siehe Figur 1) innerhalb einer Methanisierungsstufe dargestellt, die lediglich über eine Kühlzone verfügt (Stand der Technik). Wie erwähnt, wird in der Methanisierungsstufe Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Kohlenwasserstoffgas (Methan) zurückverwandelt, um den Kohlenmonoxidanteil im Reformatgas zu reduzieren. Da die Methanisierung ein exothermer Vorgang ist, steigt die Temperatur in der Stufe zunächst an und fällt dann aufgrund der Kühlung auf einen Wert knapp unterhalb der Eintrittstemperatur ab. Der Kohlenmonoxidgehalt beträgt bei einer derartigen Konstruktion üblicherweise etwa 120 ppm, also zuviel, um das Reformatgas direkt zur Brennstoffzelle zu leiten. Wie erwähnt, ist deshalb der Methanisierungsstufe in der Regel ein "Air-Bleed" nachgeschaltet, um auch noch diesen Anteil an Kohlenmonoxid zu entfernen.



Als Ursache für den doch noch vergleichsweise hohen Kohlenmonoxidanteil im Reformatgas nach der Methanisierungsstufe hat sich herausgestellt, dass es aufgrund der recht hohen Temperaturen zum Ausgang der Stufe hin immer wieder zu sogenannten Retroshift-Reaktionen kommt, bei denen Kohlendioxid und Wasserstoff zu Kohlenmonoxid und Wasser reagiert.

Nach der Erfindung ist nun, wie beschrieben, vorgesehen, die Methanisierungsstufe in mehrere Kühlzonen aufzuteilen, um gezielt zum Ausgang der Stufe hin die Temperatur derart abzusenken, dass es nicht mehr zu der unerwünschten Retroshift-Reaktion kommt. In Figur 3 ist ein entsprechender Temperaturverlauf dargestellt, der sich beim Einsatz der erfindungsgemäßen Kühlzonenaufteilung einstellen lässt. Die Temperatur in der Methanisierungsstufe fällt bei dieser Lösung also kontinuierlich von 240°C auf etwa 220°C ab, mit dem Ergebnis, dass insbesondere am Ende der Methanisierungsstufe keine Retroshift-Reaktion mehr erfolgen kann, da dazu die Temperaturen im Bereich dieser Kühlzone zu niedrig sind. Die Bezugszeichen 5, 6, 7, 8 und die gepunkteten Linien in Figur 3 sollen den Anordnungsbereich der Kühlzonen verdeutlichen.

In Figur 4 ist der Temperaturverlauf innerhalb der einzelnen Kühlzonen dargestellt. Es fällt insbesondere auf, dass aufgrund der Kühlung im Gegenstrom eine Art Sägezahnprofil entsteht, aber die Temperaturspitzen zum Ausgang der Stufe immer weiter abfallen, woraus sich zwangsläufig auf den gewünschten, abfallenden Temperaturverlauf innerhalb der Methanisierungsstufe schließen lässt.

Gemäß der in Figur 5 dargestellten zwei weiteren Ausführungsformen des Strömungsführungsgehäuses 4 der Methanisierungsstufe ist alternativ zur Lösung gemäß Figur 1 vorgesehen, dass die in Axialrichtung hintereinander angeordneten Kühlzonen 5, 6, 7, 8 unmittelbar hydraulisch miteinander verbunden sind, aber unterschiedliche Durchströmungsquerschnitte aufweisen. Erfindungsgemäß ist somit eine unmittelbare hydraulische Trennung der Kühlzonen 5, 6, 7, 8 nicht zwingend, vielmehr kann auch durch geeignete Wahl der axialen Durchströmungsquerschnitte

die Wärmeübertragung in den einzelnen Bereichen der Methanisierungsstufe gezielt beeinflusst werden. Dabei gilt: Großer Durchströmungsquerschnitt, kleine Strömungsgeschwindigkeit und somit relativ schlechte Wärmeübertragung, oder kleiner Querschnitt, große Strömungsgeschwindigkeit und damit recht gute Wärmeübertragung; alles natürlich auch in Abhängigkeit vom Temperaturgefälle zwischen Kühlmedium und Methanisierungsstufe.

Gemäß der oberen Darstellung in Figur 5 ist schließlich vorteilhaft vorgesehen, dass die Kühlzonen 5, 6, 7, 8 in Axialrichtung zueinander gestufte Durchströmungsquerschnitte aufweisen. Alternativ (untere Darstellung) sind aber auch sich kontinuierlich verändernde Durchströmungsquerschnitte vorgesehen, wobei in beiden Fällen die Kühlzonen 5, 6, 7, 8 vom Kühlmedium wahlweise im Gleich- oder Gegenstrom zur Methanisierungsstufe 3 durchströmbar sind.

**Bezugszeichenliste**

- 1 Reformerstufe
- 2 Katalysatorstufe
- 3 Methanisierungsstufe
- 4 Strömungsführungsgehäuse
- 5 Kühlzone
- 6 Kühlzone
- 7 Kühlzone
- 8 Kühlzone
- 9 Brenner
- 10 Kühlmittelzufuhranschluss
- 11 Kühlmittelabfuhranschluss

**Patentansprüche**

1. Apparat zur Erzeugung von Wasserstoff, umfassend
  - a) eine Reformerstufe (1) zur Umwandlung von Kohlenwasserstoffgas und Wasser in Wasserstoff und weitere Reform-Produkte wie Kohlendioxid und Kohlenmonoxid,
  - b) mindestens eine der Reformerstufe (1) nachgeschaltete Katalysatorstufe (2) zur katalytischen Konvertierung des beim Reformierungsprozess entstandenen Kohlenmonoxids,
  - c) eine der Katalysatorstufe (2) nachgeschaltete, axial durchströmte Methanisierungsstufe (3), der ein sich in axialer Durchströmungsrichtung erstreckendes Strömungsführungsgehäuse (4) für ein Kühlmedium zugeordnet ist, dadurch gekennzeichnet, dass das Strömungsführungsgehäuse (4) in Axialrichtung hintereinander angeordnet mindestens zwei, vorzugsweise drei und mehr Kühlzonen (5, 6, 7, 8) mit unterschiedlicher Kühlwirkung aufweist.
2. Apparat zur Erzeugung von Wasserstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass den Kühlzonen (5, 6, 7, 8) das Kühlmedium jeweils separat zuführbar ist.
3. Apparat zur Erzeugung von Wasserstoff nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Kühlzonen (5, 6, 7, 8) wie axial hintereinander angeordnete Ringräume die Methanisierungsstufe (3) umschliessen bzw. bei hohlzylindrischer Ausbildung der Methanisierungsstufe (3) von dieser umschlossen sind.

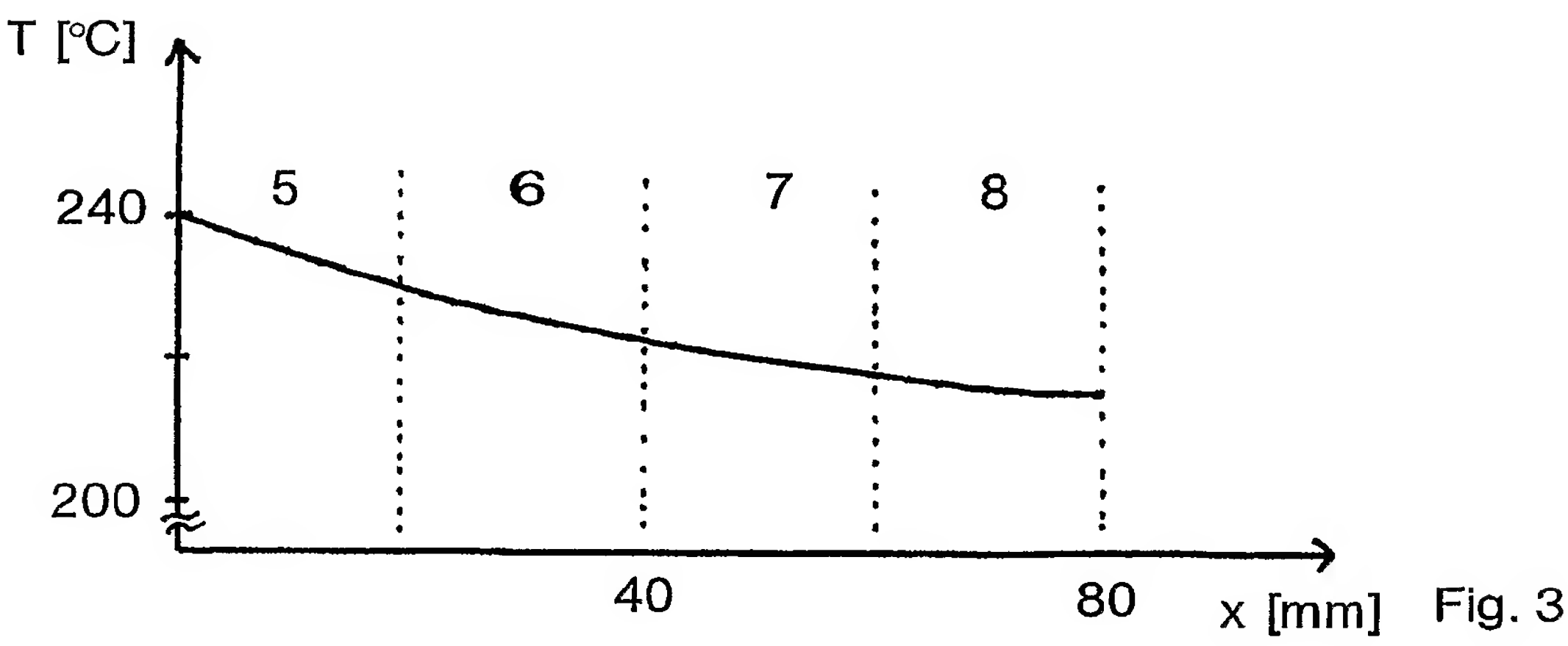
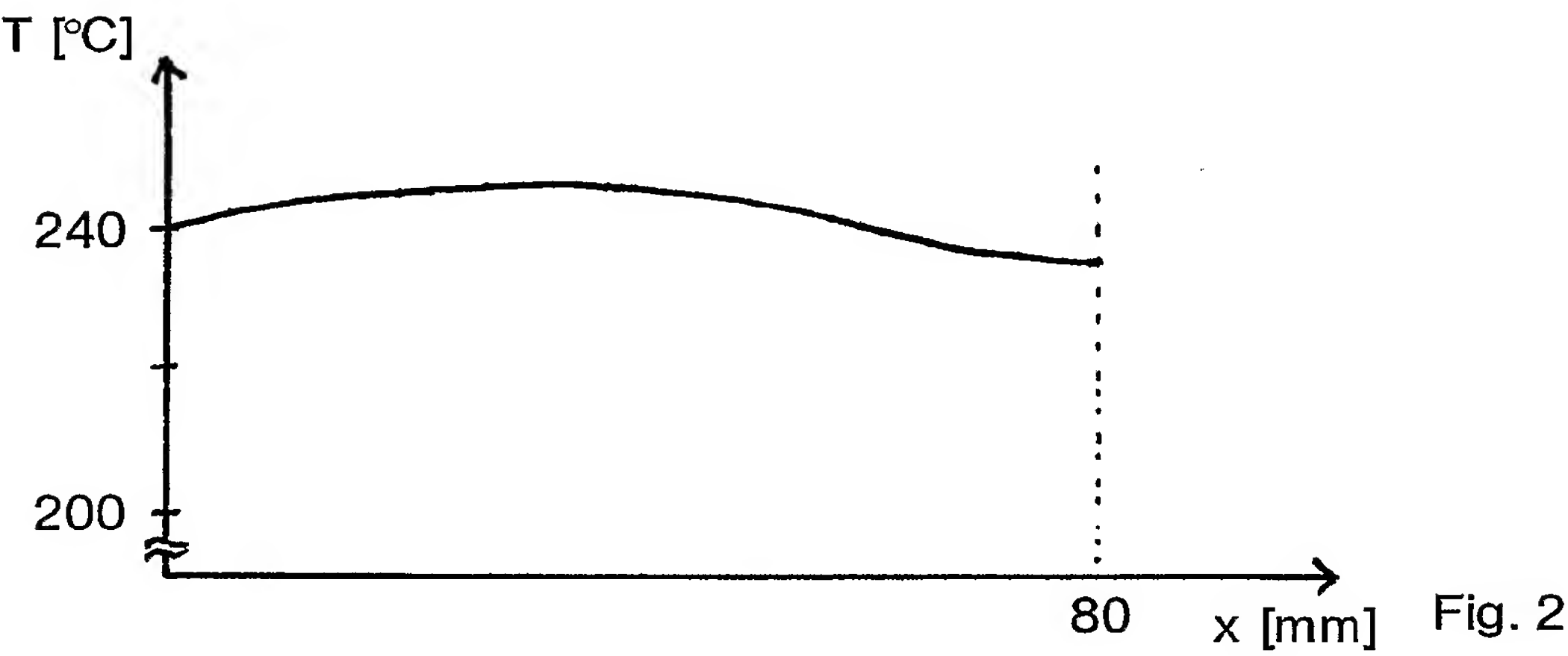
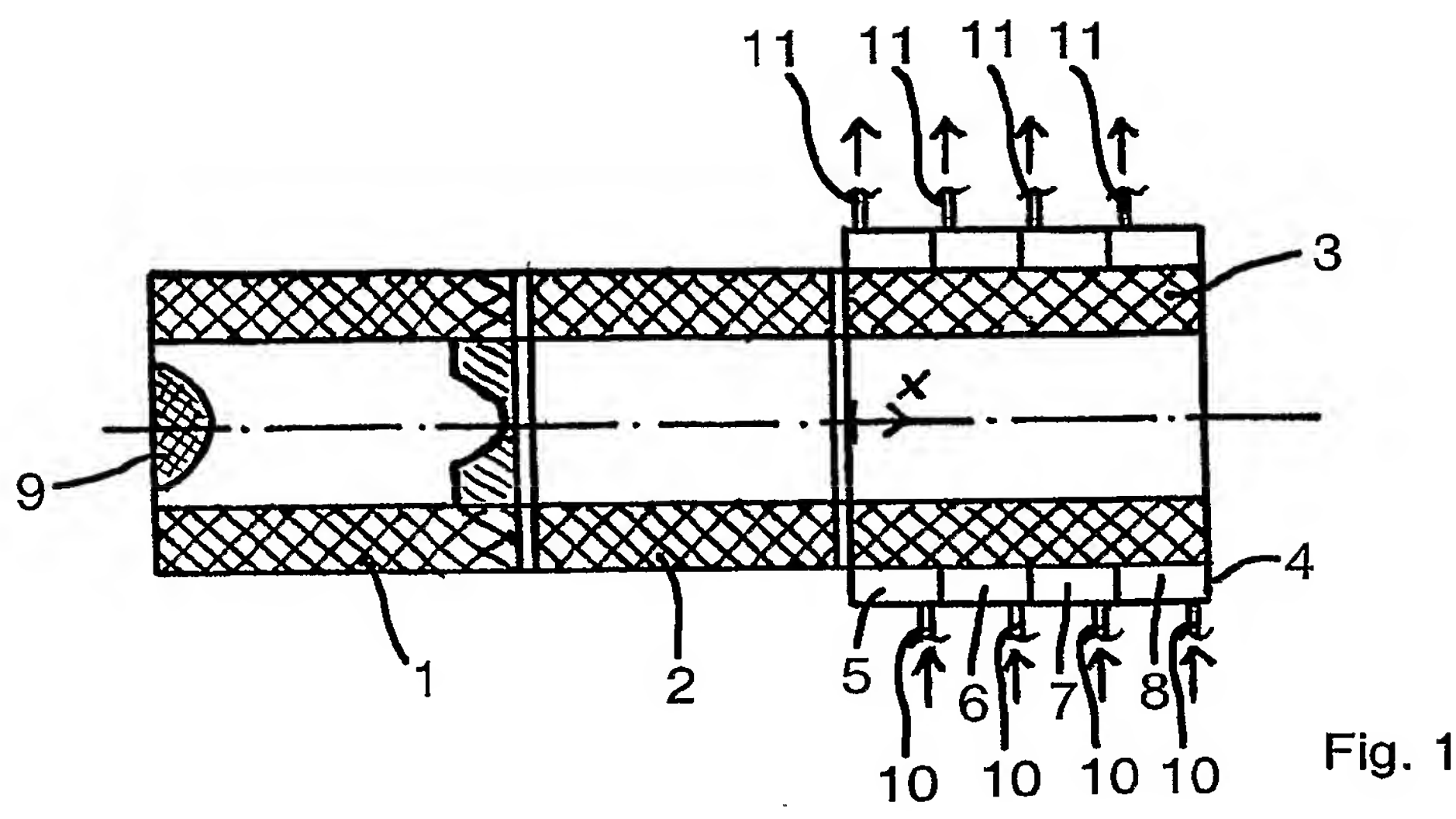


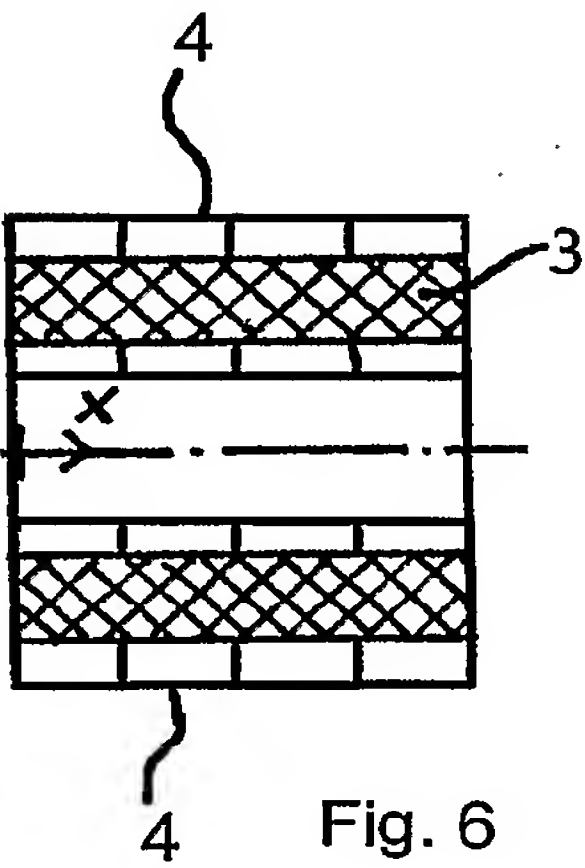
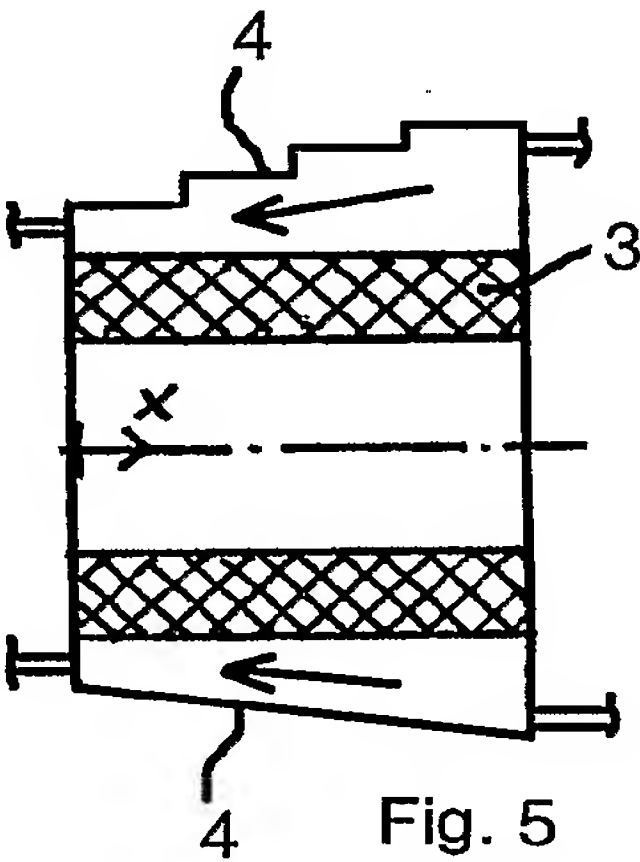
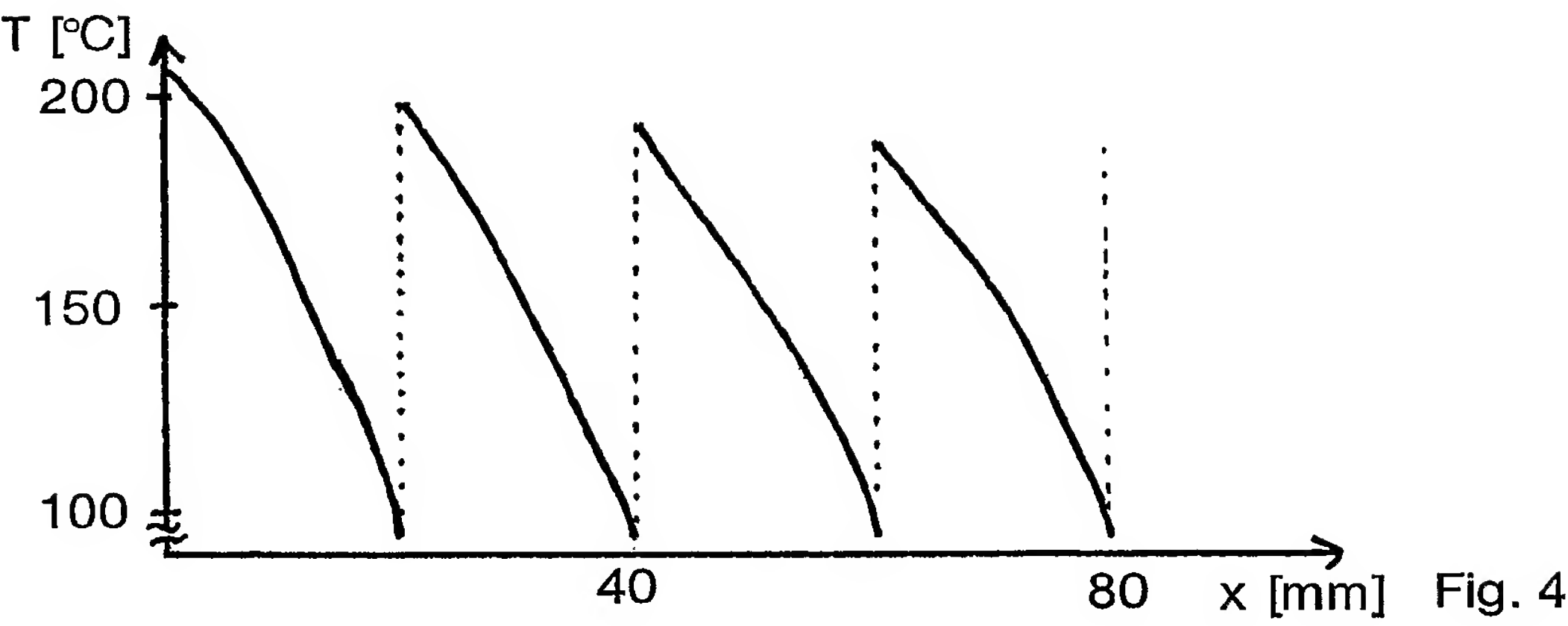
-11-

4. Apparat zur Erzeugung von Wasserstoff nach Anspruch 2 oder 3,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass jede Kühlzone (5, 6, 7, 8) jeweils mindestens einen Kühlmittelzu- (10) und einen Kühlmittelabfuhranschluss (11) aufweist.
5. Apparat zur Erzeugung von Wasserstoff nach einem der Ansprüche 2 bis 4,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass jede Kühlzone (5, 6, 7, 8) vom Kühlmedium wahlweise im Gleich- oder Gegenstrom zur Methanisierungsstufe (3) durchströmbar ist.
6. Apparat zur Erzeugung von Wasserstoff nach einem der Ansprüche 2 bis 5,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass den Kühlzonen (5, 6, 7, 8) unterschiedliche, vorzugsweise unterschiedlich temperierte Kühlmedien zuführbar sind.
7. Apparat zur Erzeugung von Wasserstoff nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die in Axialrichtung hintereinander angeordneten Kühlzonen (5, 6, 7, 8) unmittelbar hydraulisch miteinander verbunden sind, aber unterschiedliche Durchströmungsquerschnitte aufweisen, wobei die Kühlzonen (5, 6, 7, 8) vorzugsweise in Axialrichtung wahlweise zueinander gestufte oder sich kontinuierlich verändernde Durchströmungsquerschnitte aufweisen und wobei die Kühlzonen (5, 6, 7, 8) vorzugsweise vom Kühlmedium wahlweise im Gleich- oder Gegenstrom zur Methanisierungsstufe (3) durchströmbar sind.

-12-

8. Apparat zur Erzeugung von Wasserstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 7,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Reformerstufe (1), vorzugsweise die Katalysatorstufe (2) und vorzugsweise die Methanisierungsstufe (3) hohlzylindrisch ausgebildet ist.
9. Apparat zur Erzeugung von Wasserstoff nach Anspruch 8,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Reformerstufe (1), die Katalysatorstufe (2) und die Methanisierungsstufe (3) bei hohlzylindrischer Ausbildung einen durchgehenden Ringraum definierend in axialer Durchströmungsrichtung hintereinander angeordnet sind
10. Apparat zur Erzeugung von Wasserstoff nach Anspruch 8 oder 9,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Kühlzonen (5, 6, 7, 8) bei hohlzylindrischer Ausbildung der Methanisierungsstufe (3) wahlweise innen und/oder aussen an der Methanisierungsstufe (3) angeordnet sind.







# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/DE2004/002608

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 7    C01B3/58    C01B3/38    C01B3/48    B01J19/24    B01J12/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7    C01B    B01J		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, PAJ, WPI Data, COMPENDEX		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 199 61 482 A1 (AISIN SEIKI K.K., KARIYA) 10 August 2000 (2000-08-10) column 9, line 38 - line 66; figure 4 -----	1-10
X	WO 03/080505 A (VIESSMANN WERKE GMBH & CO. KG; SUED-CHEMIE AG; ZARTENAR, NICOLAS; BRIT) 2 October 2003 (2003-10-02) cited in the application the whole document -----	1
X	DE 100 57 537 A1 (VIESSMANN WERKE GMBH & CO) 6 June 2002 (2002-06-06) the whole document -----	1
-/--		
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <span><input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.</span> <span><input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.</span> </div>		
° Special categories of cited documents :		
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>*E* earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>*L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>*X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>*Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>* &amp; * document member of the same patent family</p> </div> </div>		
Date of the actual completion of the international search  <div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">26 April 2005</div>		Date of mailing of the international search report  <div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">02/05/2005</div>
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  <div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">Van der Poel, W</div>

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/DE2004/002608

**C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 162 679 A (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD) 12 December 2001 (2001-12-12) paragraph '0027! paragraph '0077! - paragraph '0110! -----	1
A	WO 99/15460 A (JOHNSON MATTHEY PUBLIC LIMITED COMPANY; VAN KEULEN, ARJAN, NICOLAAS, J) 1 April 1999 (1999-04-01) page 4, line 1 - line 12; figures -----	1
A	WO 99/00183 A (JOHNSON MATTHEY PUBLIC LIMITED COMPANY; EDWARDS, NEIL; IRONS, IAN, BAR) 7 January 1999 (1999-01-07) claims -----	1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE2004/002608

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19961482	A1	10-08-2000	JP 2000185901 A	04-07-2000
			US 6632409 B1	14-10-2003
WO 03080505	A	02-10-2003	DE 10213326 A1	16-10-2003
			DE 20211546 U1	28-08-2003
			DE 10240953 A1	18-03-2004
			AU 2003232582 A1	08-10-2003
			WO 03080505 A1	02-10-2003
			EP 1427668 A1	16-06-2004
DE 10057537	A1	06-06-2002	NONE	
EP 1162679	A	12-12-2001	JP 3415086 B2	09-06-2003
			JP 2001180906 A	03-07-2001
			JP 2001185183 A	06-07-2001
			JP 2001180905 A	03-07-2001
			JP 2001199702 A	24-07-2001
			JP 2001319675 A	16-11-2001
			EP 1162679 A1	12-12-2001
			US 2003035983 A1	20-02-2003
			CN 1342334 A ,C	27-03-2002
			CN 1549373 A	24-11-2004
			WO 0148851 A1	05-07-2001
WO 9915460	A	01-04-1999	AT 245602 T	15-08-2003
			AU 9176098 A	12-04-1999
			CA 2304480 A1	01-04-1999
			DE 69816636 D1	28-08-2003
			DE 69816636 T2	09-06-2004
			EP 1019317 A1	19-07-2000
			WO 9915460 A1	01-04-1999
			JP 2001517596 T	09-10-2001
			US 6403049 B1	11-06-2002
WO 9900183	A	07-01-1999	AU 8115298 A	19-01-1999
			WO 9900183 A1	07-01-1999

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE2004/002608

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C01B3/58 C01B3/38 C01B3/48 B01J19/24 B01J12/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C01B B01J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data, COMPENDEX

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 199 61 482 A1 (AISIN SEIKI K.K., KARIYA) 10. August 2000 (2000-08-10) Spalte 9, Zeile 38 - Zeile 66; Abbildung 4 -----	1-10
X	WO 03/080505 A (VISSMANN WERKE GMBH & CO. KG; SUEB-CHEMIE AG; ZARTENAR, NICOLAS; BRIT) 2. Oktober 2003 (2003-10-02) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1
X	DE 100 57 537 A1 (VISSMANN WERKE GMBH & CO) 6. Juni 2002 (2002-06-06) das ganze Dokument ----- -/-	1



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*&amp;\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

26. April 2005

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

02/05/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Van der Poel, W



# INTERNATIONALES RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/DE2004/002608

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 1 162 679 A (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD) 12. Dezember 2001 (2001-12-12) Absatz '0027! Absatz '0077! - Absatz '0110! -----	1
A	WO 99/15460 A (JOHNSON MATTHEY PUBLIC LIMITED COMPANY; VAN KEULEN, ARJAN, NICOLAAS, J) 1. April 1999 (1999-04-01) Seite 4, Zeile 1 - Zeile 12; Abbildungen -----	1
A	WO 99/00183 A (JOHNSON MATTHEY PUBLIC LIMITED COMPANY; EDWARDS, NEIL; IRONS, IAN, BAR) 7. Januar 1999 (1999-01-07) Ansprüche -----	1

# INTERNATIONALES RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE2004/002608

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19961482 A1	10-08-2000	JP 2000185901 A US 6632409 B1	04-07-2000 14-10-2003
WO 03080505 A	02-10-2003	DE 10213326 A1 DE 20211546 U1 DE 10240953 A1 AU 2003232582 A1 WO 03080505 A1 EP 1427668 A1	16-10-2003 28-08-2003 18-03-2004 08-10-2003 02-10-2003 16-06-2004
DE 10057537 A1	06-06-2002	KEINE	
EP 1162679 A	12-12-2001	JP 3415086 B2 JP 2001180906 A JP 2001185183 A JP 2001180905 A JP 2001199702 A JP 2001319675 A EP 1162679 A1 US 2003035983 A1 CN 1342334 A ,C CN 1549373 A WO 0148851 A1	09-06-2003 03-07-2001 06-07-2001 03-07-2001 24-07-2001 16-11-2001 12-12-2001 20-02-2003 27-03-2002 24-11-2004 05-07-2001
WO 9915460 A	01-04-1999	AT 245602 T AU 9176098 A CA 2304480 A1 DE 69816636 D1 DE 69816636 T2 EP 1019317 A1 WO 9915460 A1 JP 2001517596 T US 6403049 B1	15-08-2003 12-04-1999 01-04-1999 28-08-2003 09-06-2004 19-07-2000 01-04-1999 09-10-2001 11-06-2002
WO 9900183 A	07-01-1999	AU 8115298 A WO 9900183 A1	19-01-1999 07-01-1999